

A FOLYADEKOK FELÜLETI FESZÜLTSEGE ÉS VEGYI ALKATA KÖZÖTT FENÁLLÓ KAPCSOLATRÓL.

BÁRÓ EÖTVÖS LORÁND r. tagtól.

I. Elméleti tárgyalás.

A különböző testek fizikai és chemiai tulajdonságai az eddig több ízben megkísérlett módon, t. i. ugyanazon és pedig önkényesen választott hőmérsékletek mellett nem hasonlíthatók össze, hanem csakis olyan különböző hőmérsékleteknél, melyek az összehasonlítható testek mindegyikére a reája vonatkozó adatokból egyenkint meghatározandók.

Az összehasonlításnál követendő eljárást VAN DER WAALS mutatta meg. A testeket ugyanis megfelelő állapotban, vagyis olyan abszolút hőmérsékleteknél hasonlíttja össze, melyek abszolút kritikus temperaturájuknak egyenlő részeit teszik. Ámde a kritikus temperaturák az ilyen vizsgálatoknál igen bizonytalan kiinduló pontot képeznek, amennyiben nemcsak hogy nehezen határozhatók meg a megkívántató pontossággal, hanem még annak lehetősége sincsen kizárva — sőt ellenkezőleg, egyes esetekben több mint valószínű — hogy a test ennél a magas hőmérsékletnél vegyi disszocziációt szenved.

Eme nehézségeket kikerülendő, a megfelelő állapotnak másféle definícióját vettem alapul. Ugyanis részben folyós, részben pedig telített gőzállapotban levő vegyileg homogén testet egyenlő tömegű molekulákból álló rendszernek tekintve, ennek állapota molekuláinak térbeli elosztásmódjával jellemezhető. Jelöljük tehát v -vel a folyadék molekulár-térfogatát, vagyis annak a térnek átlagos értékét, melyet a molekula a folyadékban elfoglal, u -val pedig ugyanezt az adatot a telített gőzre vonatkozólag; ekkor $\frac{v}{u}$ viszony a test állapo-

tának jellemzésére alapul szolgálhat. Ha már most ez a viszony két testre nézve a megfelelő T_1 és T_2 hőmérsékletek mellett ugyanazon értékű, akkor a testek molekuláikból hasonló módon vannak összetéve. A hasonló összetétel ilyen állapotában a két testre

$$\frac{v_1}{u_1} = \frac{v_2}{u_2}$$

egyenlet érvényes és a gáztérfogatokra vonatkozó tételek következtében

$$\frac{v_1 p_1}{T_1} = \frac{v_2 p_2}{T_2},$$

hol p_1 és p_2 a két test telített gőzeinek nyomását jelentik a T_1 és T_2 hőmérsékleteknél. Ezekből az egyenletekből kitetszik, hogy ekkor a testek a VAN DER WAALS-féle definíció értelmében is megfelelő állapotban vannak.

Már most megkísérlettem egy bizonyos feltevésből következtetéseket vonni; abból a feltevésből t. i., hogy *a megfelelő állapotban, tehát a hasonló összetétel állapotában levő testek mechanikai értelemben is, azaz a megfelelő részeik között működő erőket és energiájukat illetőleg is hasonlóak.*

Ugyanis valamely folyadék felületének oly részét véve tekintetbe, melyet n molekula borít, a gőztől reája gyakorolt nyomóerő

$$n p_1 v_1^{\frac{3}{2}}.$$

Másrészt a felületi feszültségnek megfelelő erő egy olyan vonal mentén, melyben m molekula sorakozik,

$$m v_1^{\frac{1}{2}} a_1,$$

mely kifejezésben a_1 a felületi feszültséget, vagyis a hosszegységre vonatkozó felületi energiát jelenti.

Képezzük ugyanezeket a kifejezéseket egy másik testnek ugyanazon számú molekulától alkotott megfelelő részeire; ezek nyilván

$$n p_2 v_2^{\frac{3}{2}} \text{ és } m v_2^{\frac{1}{2}} a_2.$$

Feltevésünkéből az következik, hogy megfelelő állapotokra vonatkozólag

$$\frac{m v_1^{\frac{1}{2}} a_1}{n p_1 v_1^{\frac{3}{2}}} = \frac{m v_2^{\frac{1}{2}} a_2}{n p_2 v_2^{\frac{3}{2}}},$$

miből

$$\frac{a_1}{p_1 v_1^{\frac{1}{3}}} = \frac{a_2}{p_2 v_2^{\frac{1}{3}}}.$$

Hasonló okoskodást alkalmazva a megfelelő részek energiájára, a megegyező állapotokra a következő kifejezést nyerjük :

$$\frac{\mu_1 L_1}{a_1 v_1^{\frac{2}{3}}} = \frac{\mu_2 L_2}{a_2 v_2^{\frac{2}{3}}},$$

hol μ_1 és μ_2 a molekulár súlyokat, L_1 és L_2 pedig a gőzök lappangó hőit jelentik.

Eme tételek levezetésénél feltételeztem, hogy a folyadék és a gáz molekulái egyenlő tömegűek. Azokat a folyadékokat, melyekre ez csakugyan áll, röviden egyszerűen összetetteknek fogom nevezni. Ezt az elnevezést behozva, az előbb nyert tételek következőleg foglалhatók össze :

Ha bármilyen két egyszerűen összetett folyadékra T_1 és T_2 absolut hőmérsékleteik mellett

$$\frac{v_1 p_1}{T_1} = \frac{v_2 p_2}{T_2} \quad 1)$$

egyenlet áll, úgy ugyanczen hőmérsékletek mellett még

$$\frac{a_1}{p_1 v_1^{\frac{1}{3}}} = \frac{a_2}{p_2 v_2^{\frac{1}{3}}} \quad 2)$$

és

$$\frac{\mu_1 L_1}{a_1 v_1^{\frac{2}{3}}} = \frac{\mu_2 L_2}{a_2 v_2^{\frac{2}{3}}} \quad 3)$$

egyenletek is érvényesek ; továbbá 1) és 2)-ből

$$\frac{a_1 v_1^{\frac{2}{3}}}{T_1} = \frac{a_2 v_2^{\frac{2}{3}}}{T_2} \quad 4)$$

és

$$\frac{a_1^3}{p_1^2 T_1} = \frac{a_2^3}{p_2^2 T_2}. \quad 5)$$

A 3) alatti egyenlet egy tételt tartalmaz, melyet WATERSTON * már 1858-ban, ámbár tökéletlenül — t. i. tetszőleges hőmérsékle-

* On capillarity and its relation to latent heat. Phil. Mag. (4) XV.

tekre — kimondott. VAN DER WAALS is két erre vonatkozó tételt állított fel, melyek egyike az 5) egyenletben kifejezettől csak annyiban különbözik, amennyiben abban a nyomás és a hőmérséklet a kritikus állapotra van vonatkoztatva. Ez az utóbbi körülmény magyarázza meg, hogy miért nem sikerült e tétel helyességét igazolnia.

Ez által tévütra vezetve, eleinte én magam is más, a tapasztalatokkal jobban egyező összefüggést kerestem. A m. t. akadémiának 1885. elején benyújtott értekezésemben * mint tapasztalati tételt mondtam ki azt, hogy a megfelelő hőmérsékleteknél $\frac{p}{a^3} T^2$ kifejezés értéke különböző anyagokra vonatkozólag megegyez. E tételnek különösen a vízre és az alkoholra vonatkozó értékek tényleg sokkal jobban megfelelnek. Elméleti tárgyalásaim jelenleg arra indítanak, hogy e tételt visszavonjam s utóbb ki fogom mutatni, mi okozza a víz és az alkohol sajátoszerű magaviseletét.

A fönt levezetett összefüggésekből, nevezetesen a 4) egyenletben foglaltakból további következtetéseket is vontam, melyek a molekulár térfogat és a felületi feszültség között fenálló szoros és egyszerű kapcsolatot még világosabban feltüntetik.

VAN DER WAALS okoskodása szerint két test, mely T_1 és T_2 abszolút hőmérsékletek alatt megegyező állapotban van, ugyancsak megegyező állapotokba jut, ha hőmérsékleteik változása T_1 s illetőleg T_2 -vel arányos. Megegyező állapotokra tehát a 4) egyenlet értelmében

$$T_1 \frac{d}{dt} \left(\frac{a_1 v_1^{\frac{2}{3}}}{T_1} \right) = T_2 \frac{d}{dt} \left(\frac{a_2 v_2^{\frac{2}{3}}}{T_2} \right)$$

miből

$$\frac{d}{dt} (a_1 v_1^{\frac{2}{3}}) = \frac{d}{dt} (a_2 v_2^{\frac{2}{3}}) \quad (6)$$

következik. Ennek a hányadosnak értékét æthylætherre vonatkozólag 0° C.-tól 190° C. közé eső hőmérsékleti körben gondosan meghatároztam s a hőmérséklettel való változást kimutatnom nem sikerült. Ámde ha ez egy testre áll, a 6) egyenlet folytán a megfelelő hőmérsékleti határok között valamennyi más testre is ugyanannak kell állania. Más testeken végzett megfigyelések kimutatták, hogy e hányadosok még tágasabb hőmérsékleti határok között is állandók.

* A folyadékok felületi feszültségének összefüggése a kritikus hőmérséklettel. — Math. és term. tud. Értesítő. III. kötet, 4. füzet,

E szerint a következő tételre jutottunk: $A \frac{d}{dt} (\alpha r^3)$ hányados valamennyi egyszerűen összetett folyadékra állandó értékkel bír, mely a hőmérséklettől független és pedig legalább is abban a hőmérsékleti körben, mely az abszolút nullpont és a kritikus temperatura középhőmérsékleténél magasabb. Állandóságról itt természetesen csak annyiban van szó, amennyiben az eddigi megfigyeléseim pontossága mellett megállapítható; nincs kizárva az az eset, hogy még pontosabb megfigyelések, nevezetesen a tágabb hőmérsékleti határok között végzendő mérések ezen értéknek a hőmérséklettől való függését fogják kimutatni.

Az állandó értéke gyanánt, mint alább terjedelmesebben előadom, 0,227-et nyertem. Ennek kiszámításánál v molekulár térfogatnak a molekulár-súly és a sűrűség viszonyát vettem s a felületi feszültség egységeül azt választottam, mely a folyadék felületében 1 mm.-nyi hosszban a milligramm súlyával egyenlő erőt fejt ki. Ennek folytán

$$\alpha r^3 = 0,227 (T - T')$$

is írható, hol T' azt a hőmérsékletet jelenti, mely alatt αr^3 0-sal egyenlő. Megfigyeléseim, melyeket æther-, alkohol-, szénsav- és más folyadékokon végeztem, arra látszanak mutatni, hogy ez a hőmérséklet a kritikus temperaturával megegyezik, vagy legalább nem messze esik tőle.

II. Kísérleti igazolások.

A felsorolt tételek kísérleti igazolására igen gazdag anyag állott rendelkezésemre; nevezetesen 160 különböző, részint szerves, részint pedig szervetlen anyagon végzett megfigyelések. Magam már régebben közzétett módszerem* segélyével a folyadékok egész sorozatán meghatároztam a felületi feszültség értékét, s ezek között néhány folyósított gázét is; ezeken kívül R. SCHIFF-nek a capillaritási állandóra vonatkozó két értekezésében közölt eredményeit is felhasználtam. Ez utóbbiakat saját megfigyeléseimmel összehasonlítva, csak igen csekély eltéréseket találtam.

Az első kérdés az volt, hogy vajjon a megfigyelések az oly

* L. Műegyetemi Lapok. I. k. 1 szám.

hőmérsékletek alatt, melyeknél a 2) alatti egyenlet áll, egyúttal a 3), 4), 5) és 6) egyenletek helyességét bizonyítják-e? A megegyezés, néhány test, nevezetesen a víz, az alkoholok és a zsírsavak kivételével, kielégítőnek bizonyult; a felületi feszültséget a saját megfigyeléseimből, valamint R. SCHIFF első értekezésében * foglalt adatokból számítva, az eltérések az értéknek legföllebb 5 százalékát érik el.

Ugyanezen szerzőnek második értekezéséből ** vett adatok valamivel nagyobb eltéréseket mutatnak, mi könnyen megmagyarázható, minthogy ebben a capillaritási állandó értékei a forrpontra vonatkozólag empirikus képletek segélyével, extrapolatíó útján számítottak ki.

Elméleti fejtegetéseim főeredménye hasonlóképen igaznak bizonyult. A $\frac{d}{dt}(a r^3)$ hányados értékét gondosan meghatározva, a többi között a következő adatokat nyertem :

Aethylaethan	6° C.-tól	62° C.-ig	$\frac{d}{dt}(a r^3) = 0,228$
"	62° C. "	120° C. "	" = 0,226
"	120° C. "	190° C. "	" = 0,221
Aethylenbromid	20° C. "	99° C. "	" = 0,227
"	99° C. "	213° C. "	" = 0,232
Chloroform	20° C. "	60° C. "	" = 0,230
Higanymethyl	20° C. "	99° C. "	" = 0,228
Szénoxychlorid	3° C. "	63° C. "	" = 0,231
Szendioxyd	3° C. "	31° C. "	" = 0,228
Szénkéneg	22° C. "	78° C. "	" = 0,237
Kéneccsav	2° C. "	60° C. "	" = 0,230

R. SCHIFF megfigyeléseinek adataiból számított értékek ezektől 0,02-nél többel nem térnek el.

A fent említett testek, névszerint a víz, az alkoholok és a zsírsavak itt is kivételt képeznek. Ezeket tüzetesebb vizsgálatnak vetettem alá; viselkedésök elméleti okoskodás útján azon feltevés segélyé-

* R. SCHIFF: Ueber die Capillaritätsconstanten d. Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte. (Liebig's Ann. 1884. pag. 223. — Wied. Beibl. VIII. 457—461).

** R. SCHIFF. Ueber die Capillaritätsaequivalente der einfachen Körper (Wied. Beibl. IX. 559—563).

vel fejthető meg, hogy az illető testek a vizsgálat alá eső hőmérsékleti térben nem egyszerűen összetettek, azaz, hogy molekuláik folyós állapotban nem ugyanazon tömeggel bírnak, mint gőzállapotban. Ez vagy úgy lehetséges, hogy a folyadék olyan egyenlő molekulákból áll, melyek a gőzt alkotó molekulák egyenlő sokszorosai; vagy pedig hogy a folyadék olyan különféle molekulák keveréke, melyek a gőzmolekulák különböző sokszorosai. Ámde ha valamely folyadéknál az első eset áll, előrelátható, hogy más hőmérsékleti körbe való átmenetelnél a második esetnek kell bekövetkeznie. Ha t. i. az ilyen folyadék kritikus hőmérsékletéig hevítettetik, a folyadék molekuláinak okvetetlenül gőz-molekulákká kell átalakulniok, mivel hiszen ennél a hőmérsékletnél egymással egyenlökké válnak.

A fizikai szétbomlás eme neménél, mely a vegyi disszocziacziótól jól megkülönböztetendő, még mindig lehetséges, hogy a folyadék összetett molekulái nagyobb hőmérsékleti körön belül változatlanok maradnak, vagy pedig hogy szétbomlásuk hirtelen, talán épen a kritikus temperaturánál meggy végbe.

Az æthylalkohol viselkedését vettem vizsgálat alá és pedig egészen a kritikus hőmérsékleteig, s a következő eredményekre jutottam:

21° C.-tól	78° C.-ig	$\frac{d}{dt} (ar^3)$	= 0,104
78° C. "	108° C. "	"	= 0,136
108° C. "	138° C. "	"	= 0,159
138° C. "	168° C. "	"	= 0,183
168° C. "	199° C. "	"	= 0,202
199° C. "	236° C. "	"	= 0,226.

E számok a mellett látszanak tanuskodni, hogy eme folyadék molekulái alacsony hőmérsékleteknél összetettek, melegítés közben pedig folytonosan végbemenő bomlást szenvednek, mely bomlás 200° C. hőmérséklet alatt véget ér, mivel ettől a hőmérséklettől kezdve a hányados a gőzsűrűségből kiszámított molekulár-súlynak megfelelő normális értékét veszi fel.

A vizre vonatkozólag feltűnően kicsiny értékek adódnak ki, ha számítás alapjául a H_2O képletet vesszük; tehát próbaképen úgy számítottam a hányados értékét, hogy kettős molekulákat tétéleztem fel s a következő eredményeket találtam:

3° C.-tól	40° C.-ig	$\frac{d}{dt} (\alpha r^3)$	= 0,159
40° C. „	100° C. „	„	= 0,180
100° C. „	150° C. „	„	= 0,228
150° C. „	210° C. „	„	= 0,227.

Ennek értelmében a folyós víz molekulái 100° és 210° C. között a gőz kettős molekuláival lennének egyenlők, alacsonyabb hőmérsékletek alatt azonban még nagyobbak.

A 210° C.-t meghaladó hőmérsékletek mellett eddig még nem tettem megfigyeléseket, mivel a víz ezen hőmérsékleteknél az azt elzáró üvegedény falait megtámadja.

A zsírsavak sorából különösen az eczetsavat vizsgáltam, és a $C_2H_4O_2$ képlet alapján a következő értékeket nyertem :

21° C.-tól	107° C.-ig	$\frac{d}{dt} (\alpha r^3)$	= 0,132
107° C. „	160° C. „	„	= 0,132
160° C. „	230° C. „	„	= 0,138.

De ha $2 C_2H_4O_2$ képletet teszszük számításunk alapjává, a hányados értéke 0,211 lesz. Úgy látszik tehát, hogy az eczetsav molekulái ezen második képletnek felelnek meg, a mit annak anómális gőzsűrűsége csakugyan valószínűnek tüntet fel.

Még fölemlítem, hogy a higanyon is tettem méréseket, még pedig 0° C. és 300° C. közé eső térben, s a hányados értékeül 0,18-at nyertem. E mellett azonban megjegyzendő, hogy itt a higany olyan hőmérsékleti határok között vétetett megfigyelés alá, melyek kívül esnek ama határokon, melyek között tételemet érvényesnek mondtam ki.

Aether és szénkéneg keveréket is tettem megfigyeléseim tárgyává, s azt tapasztaltam, hogy tételemet ezek is igazolják; molekulártérfogatul ez esetben $\frac{r_1 + k r_2}{1 + k}$ középértéket vettem, hol $r_1 r_2$ az egyes molekulártérfogatokat, k pedig a keverési viszonyt jelenti.